

氏 名	ぐっちゃるでい すてふあの GUICCIARDI STEFANO
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 1 5 3 号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 4 項該当
学 位 論 文 題 目	Nanoindentation characterization of advanced ceramics (先進セラミックスにおけるナノインデンテーション法を用いた特性評価) (主査)
審 査 委 員	教授 PEZZOTTI Giuseppe 教授 荒木栄敏 教授 岡本泰則

論文内容の要旨

学位論文の冒頭で、理論的・実験的視点に基づいたナノインデンテーション法の紹介を行う。まず最初に、ナノ技術の拡大に伴い、微小領域での物質の機械的特性を理解する必要性からマイクロやナノサイズにおける物質解析、成分解析の重要性を示し、次に、ナノスケールでの機械的特性を測定し得る数少ない試験技術の一つとして、ナノインデンテーション法の重要性を述べる。ナノインデンテーション法は、深さ検知押し込み試験とも呼ばれるものであり、物質の表面に硬性圧子を押し込んだ際に得られる荷重－除荷重サイクルの解析に基づいたものである。

第二章と第三章では、緩やかなサイクルの荷重－除荷重曲線を用いて、弾塑性解析を行うことで物質のヤング率と硬さを見積もる方法を吟味する。この解析法は比較的新しいものであるため、実験的な問題が全て解決されたわけではなく、未だに改良の余地があるものである。第四章では、その一つの例として荷重曲線の解析に注目する。荷重時における理論式は、 p を荷重、 h を押し込み深さとする、 $p \approx h^2$ で与えられる。しかしながら、実験により得られた結果はこの理論式と常に一致するわけではなく、 $p \approx h^n$ ($n < 2$) で近似することができる。この理論式と実験結果との不整合性は、SiC と SiO₂ の二つの試料を用いて実験的に確認している。また、荷重－除荷重曲線の記録中に生じるエラーによって乗指数 n の値が 2 よりも小さい値を取ることも確認している。さらに、改良の余地のある点は、機械的特性を知るための荷重－除荷重曲線の正確な解析である。既に知られている Oliver , Pharr 法 [W. C. Oliver, G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564-1583] に加えて、エネルギー的な観点から導出する方法を検討した。これは、第五章で物質の硬さとヤング率を算出するのに用いている。ここでは、既存の Oliver , Pharr 法と Cheng, Cheng 等によって提唱された算出法 [Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng, “Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements”, Mater. Sci. Eng. Reports 44 (2004) 91-149] との比較を行った。実験は、微細構造の影響を確かめるために、粒径の異なる (70nm, 500nm) 2つの SiC と微細構造を持たない融合シリカを用いて比較を行った。さらに、第六章ではこれまでとは異なる観点からナノインデンテーション法に光を当て、先進セラミックスの機械的特性の解析に用いる場合について詳細に示した。サブミクロン SiC 基板セラミックスに対するインデンテーションサイズ効果 (ISE) は、ひずみ勾配塑性理論の観点から議

論する事ができるが、ナノサイズセラミックスについては同条件下のもとでの ISE は報告されてはいない。さらに、測定された物質固有の硬さやヤング率など、物性に基づく微細構造長さ効果の存在も注目すべき点である。これらの物性値における微細構造の次元の影響について、粒径がそれぞれ 200, 700nm のイットリア安定化 ZrO_2 セラミックスを用いて説明した。このセラミックスは、人工関節の母材として使われているものであるが、熱劣化する傾向にあるため、この劣化に対しての表面特性の変化については今だ未解決であり、重要な問題である。セラミックスの特性を解析するのには X 線やラマン分光分析を用いた解析法などが知られているが、今回の測定に関しては、高垂直解像度を可能とするナノインデンテーション法が最良の手段であると考え、ナノインデンテーション試験を用いて、劣化時間を考慮に入れた硬さとヤング率の算出法について説明した。さらに、次章では、厚さが μm オーダーの高周波マグネトロンスパッタリングを施した ZrO_2 について、ナノインデンテーション試験を行い、得られた機械的特性について論述した。押し込み深さに基づくヤング率と硬さの変化量については、薄膜微細構造の視点から議論することができた。さらに第 7 章では、ナノインデンテーション法が薄膜ガラス層についても機械的特性の決定に有効であることを紹介する。 Al_2O_3 と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ を接合するのに使われるガラス質層（ガラス性珪酸 Ca-Al 層など）は、10~50 μm 程度の厚さを有している。水平面において高分解能を有するナノインデンテーション法は、このような薄膜材の機械的特性の解析にも用いることができる。ここでは、ガラス質層の機械的特性の決定にガラス質層の組成や厚さといった要素がいかに重要であることを示す。最後に、HfC と MoSi_2 から構成される超高温熱処理セラミックス (UHTC) についても、ナノインデンテーション法を用いてピーク荷重を変えることで機械的特性解析を行った。単一構成層を最も低荷重で試験し、その機械的特性を求めた。これは、ナノインデンテーション法によって、試料の局所的な密度量の変化による機械的特性の変化が評価できる可能性を示唆する興味深いものであった。特に、高密度なバルク材に対する特性解析を行う場合には、既存技術と比較してナノインデンテーション法が優れていることを示した。構成層における物性値を求めることにより、HfC- MoSi_2 混合物の理論的限界を硬さに対する連続並行モデルと、ヤング率に対する Hashin and Strikman モデルに従って算出することができた。また、それぞれの層について同時に高荷重インデンテーション試験を行い、その結果と理論的予想を比較した。実験により得られた結果と理論値との相違については、測定を行った際のスケール効果により説明することができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、最先端セラミック材料に対するナノインデンテーション法を用いた物性評価法について述べたものである。微小領域において荷重－除荷重曲線から弾塑性解析を行い、材料のヤング率と硬度という機械的特性を測定することのできるナノインデンテーション法は、ナノテクノロジーの進展とともに新たな解析方法として認知されてきた。しかしながら、この解析法は比較的新しく、未だに改良の余地がある手法である。本論文では、ナノインデンテーション法の信頼性をさらに向上するために、Oliver, Pharr 法に加えて Cheng 等によって提唱された算出法を適用することで、セラミックス材料の機械的特性の評価を行った。機械的特定評価に用いた材料は、粒径の異なる SiC や Y-TZP (イットリア安定化ジルコニア多結晶体) である。セラミックスの機械的特性を解析するのには X 線やラマン分光分析を用いた解析法などが

知られているが、本論文ではこれらの方法に加えて極低荷重の押し込み試験を高精度で行えるナノインデンテーション法の有用性について述べている。また、ナノインデンテーション法はガラス性珪酸 Ca-Al 層などのガラス材料にも応用が可能であり、ガラス質層の機械的特性の決定にガラス質層の組成や厚さといった要素がいかに重要であることを示している。最後に、HfC と MoSi₂ から構成される超高温熱処理セラミックスについても、ナノインデンテーション法を用いてピーク荷重を変えることで機械特性解析を行っている。高密なバルク材に対して、局所的な密度量の変化による機械的特性の変化を評価する場合には、ナノインデンテーション法は既存技術と比較して極めて優れた手法であることを示している。以上のことより、本論文は産業分野のみならず学術分野においても高く評価できる内容といえる。本論文の基礎となった 11 編の学術論文はレフェリー制度を有する学術論文に掲載され、すべて申請者が筆頭著者である。また、参考論文 11 編中 5 編は、申請者が筆頭著者である。

【学位論文の基礎となった論文リスト】

1. S. Guicciardi, M. G. Faga, L. Esposito, A. Bellosi, G. Pezzotti, "Alumina/alumina and alumina-zirconia/alumina-zirconia joints through glass interlayers: microstructure, mechanical properties and residual stresses" *Advanced Engineering Materials*, 7 (6): 535- 540 (2005)
2. S. Guicciardi, S. Sprio, A. Bellosi, G. Pezzotti, "Yttria stabilized zirconia films grown by radiofrequency magnetron sputtering: Structure, properties and residual stresses" *Surface and Coatings Technology*, 200 (16-17): 4579-4585 (2006)
3. S. Guicciardi, C. Melandri, D. Sciti, G. Pezzotti, "Analysis of nanoindentation tests in SiC-based ceramics" *Philosophical Magazine*, 86 (3-35): 5321-5329 (2006)
4. S. Guicciardi, T. Shimozone, G. Pezzotti, "Nanoindentation characterization of sub-micrometric Y-TZP ceramics" *Advanced Engineering Materials*, 8 (10): 994-997 (2006)
5. S. Guicciardi, A. Balbo, D. Sciti, C. Melandri, G. Pezzotti, "Nanoindentation characterization of SiC-based ceramics" *Journal of the European Ceramic Society*, Accepted for publication (2006)
6. S. Guicciardi, D. Sciti, C. Melandri, G. Pezzotti, "Dry sliding wear behavior of nano-sized SiC pins against SiC and Si₃N₄ discs" *Wear*, Accepted for publication (2006)
7. S. Guicciardi, C. Melandri, L. Silvestroni, G. Pezzotti, D. Sciti, "Nanoindentation characterization of HfC-based composites" *International Journal of Surface Science and Engineering*, Accepted for publication (2006)
8. S. Guicciardi, C. Melandri, L. Silvestroni, G. Pezzotti, D. Sciti, "Nanoindentation characterization of ZrB₂-based composites" *International Journal of Surface Science and Engineering*, Accepted for publication (2006)
9. S. Guicciardi, L. Silvestroni, G. Pezzotti, D. Sciti, "Depth-sensing indentation hardness of HfC-based composites" *Advanced Engineering Materials*, Accepted for publication (2006)
10. S. Guicciardi, T. Shimozone, G. Pezzotti, "Aging effects on the nanoindentation response of sub-micrometric 3Y-TZP ceramics" *Journal of Materials Science*, Accepted for publication (2006)
11. S. Guicciardi, G. Pezzotti, "Analysis of Berkovich nanoindentation loading curves in SiC and SiO₂ materials" *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Accepted for publication (2006)

【参考論文】

1. A. Bellosi, S. Guicciardi, A. Tampieri, "Development and characterization of electroconductive Si₃N₄-TiN composites" *J. Europ. Ceram. Soc.* 9: 83-93 (1992)
2. C. Galassi, V. Biasini, S. Guicciardi, "Correlation between casting parameters and mechanical properties of an Al₂O₃/ZrO₂ composite" *J. Europ. Ceram. Soc.*, 12: 441-448 (1993)
3. C. Melandri, M. G. Gee, G. de Portu, S. Guicciardi, "High Temperature friction and wear testing of silicon nitride ceramics" *Tribology International* 28: 403-413 (1995)
4. J. Crampon, R. Duclos, F. Peni, S. Guicciardi, G. de Portu, "Compressive creep failure of 8Y₂O₃/3Al₂O₃-doped hot-pressed silicon nitride" *J. Am. Ceram. Soc.*, 80: 85-91 (1997)
5. A. Tarlazzi, E. Roncari, P. Pinasco, S. Guicciardi, C. Melandri, G. de Portu, "Tribological behaviour of Al₂O₃/ZrO₂-ZrO₂ laminated composites" *Wear*, 244: 29-40 (2000)
6. S. Guicciardi, C. Galassi, E. Landi, A. Tampieri, K. Satou, G. Pezzotti, "Rheological characteristics of slurry controlling the microstructure and the compressive strength behavior of biomimetic hydroxyapatite" *J. Mater. Res.*, 16: 163-170 (2001)
7. S. Guicciardi, C. Melandri, F. Lucchini, G. de Portu, "On data dispersion in pin-on-disk wear tests" *Wear*, 252: 1001-1006 (2002)
8. F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi, "Advances in microstructure and mechanical properties of ZrB₂ based ceramics" *Mat. Sci. Eng.*, A 346/1-2: 310-319 (2003)
9. S. Guicciardi, D. Sciti, C. Melandri, A. Bellosi, "Nanoindentation characterization of submicro- and nano-sized liquid-phase-sintered SiC ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [11]: 2101-2107 (2004)
10. S. Guicciardi, D. Sciti, C. Melandri, A. Bellosi, "Dry sliding behavior of Al₂O₃-SiC submicro- and nano-composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [1]: 179-183 (2005)
11. S. Guicciardi, M. Nagliati, C. Melandri, G. Pezzotti, D. Sciti, "Effects of residual stresses on the fracture properties of non-oxide laminated composites" *J. Eur. Ceram. Soc.* 27: 351-356 (2007)